

POSITIVE RESIST COMPOSITION

Publication number: JP2003307850

Publication date: 2003-10-31

Inventor: KANNA SHINICHI; MIZUTANI KAZUYOSHI; SASAKI TOMOYA

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- international: *G03F7/039; C08F12/14; C08F16/22; C08F20/22; C08F20/26; C08F32/04; G03F7/004; H01L21/027; G03F7/039; C08F12/00; C08F16/00; C08F20/00; C08F32/00; G03F7/004; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039; C08F12/14; C08F16/22; C08F20/22; C08F20/26; C08F32/04; G03F7/004; H01L21/027*

- European:

Application number: JP20020112257 20020415

Priority number(s): JP20020112257 20020415

Report a data error here

Abstract of **JP2003307850**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition suitable for use under an exposure light source of ≤ 160 nm, particularly F2 excimer laser light (157 nm), and specifically to provide a positive resist composition having satisfactory transmittance when a light source of 157 nm is used, less liable to cause line edge roughness and forming a resist film less liable to leave a film in an exposed region when exposed and developed.

SOLUTION: A positive resist composition is provided which comprises (A) a specified compound which generates an acid upon irradiation with an actinic ray or a radiation, (B) a resin having a specified repeating unit and having solubility in an alkali developing solution increased by the action of an acid and (C) a solvent.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-307850
(P2003-307850A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 i
C 0 8 F 12/14		C 0 8 F 12/14	4 J 1 0 0
16/22		16/22	
20/22		20/22	
20/26		20/26	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 36 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-112257 (P2002-112257)

(22) 出願日 平成14年4月15日 (2002. 4. 15)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100106647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

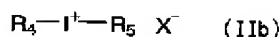
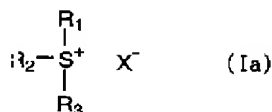
【課題】 160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、特定の化合物、(B) 特定の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式 (I a) 又は (I I b) で表される化合物、(B) 下記一般式 (I) ~ (V I) で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

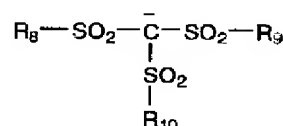
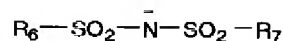
【化1】



一般式 (I a) 及び (I I b) に於いて、
R₁ ~ R₅ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、R₁ ~ R₃ の内の2個は、互いに

結合して環を形成してもよく、また、R₄とR₅とは、互いに結合して環を形成してもよい。X⁻は、下記のアニオンのいずれかを表す。

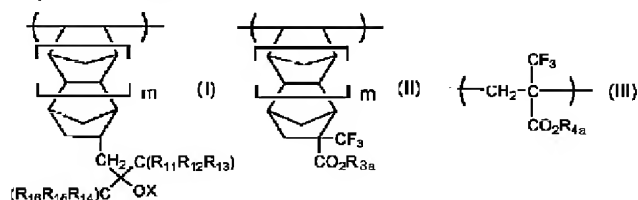
【化2】

X⁻;

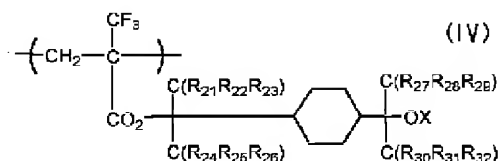
上記X⁻に於いて、

R₆ ~ R₁₀ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、R₆とR₇とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、R₈ ~ R₁₀ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

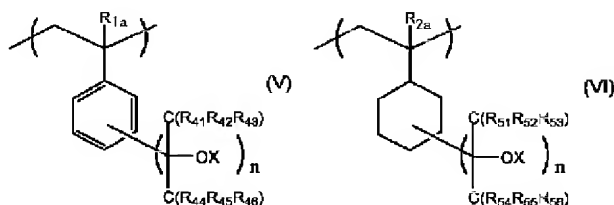
【化3】



【化4】



【化5】



一般式 (I) 及び (I I) に於いて、
mは、0又は1を表す。一般式 (I) 及び (I V) ~ (V I) に於いて、
Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I) に於いて、
R₁₁ ~ R₁₆ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式 (I I) に於いて、
R_{3a}は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I I I) に於いて、
R_{4a}は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式 (I V) に於いて、

R₂₁ ~ R₃₂ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式 (V) 及び (V I) に於いて、
R_{1a}及びR_{2a}は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。
R₄₁ ~ R₄₆ 及び R₅₁ ~ R₅₆ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、R₄₁ ~ R₄₆ のうちの少なくとも一つ及びR₅₁ ~ R₅₆ のうちの少なくとも一つは水素原子ではない。nは、1 ~ 5の整数を表す。

【請求項2】 更に、(D) フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1に記載

載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶

解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

【0007】しかしながら、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE, Vol.3678, 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE, Vol.3999, 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案されるに至っている。

【0008】しかしながら、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、パターンの加工寸法が微細化し、画像形成のコントラストが不足してくると、未露光部、露光部の境界領域が曖昧となり、ラインパターンのエッジの均一性(ラインエッジラフネス)の悪化が顕著となるため、この解決が望まれていた。また、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、レジスト膜に露光して現像処理をした後に、露光領域に残膜が生じるネガ化の懸念があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0010】

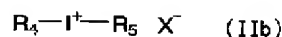
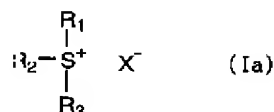
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0011】(1) (A)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、下記一般式(Ia)又は(IIb)で表される化合物、(B)下記一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1

種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び（Ｃ）溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化6】

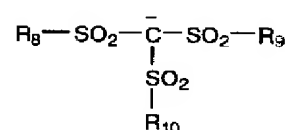
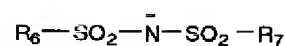


【0013】一般式（I a）及び（I I b）に於いて、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_4 と R_5 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 X^- は、下記のアニオンのいずれかを表す。

【0014】

【化7】

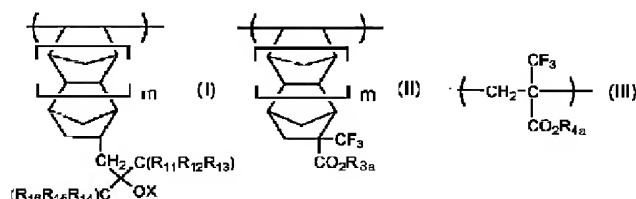
X；



【0015】上記 X^- に於いて、 $R_6 \sim R_{10}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基を表す。但し、 R_6 と R_7 とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

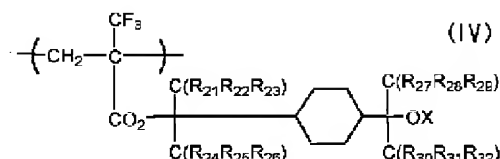
【0016】

【化8】



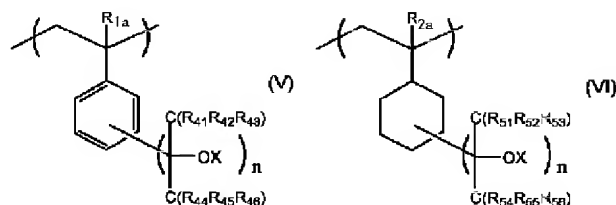
【0017】

【化9】



【0018】

【化10】



【0019】一般式（I）及び（I I）に於いて、 m は、0又は1を表す。一般式（I）及び（I V）～（V I）に於いて、 X は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式（I）に於いて、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式（I I）に於いて、 R_{3a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式（I I I）に於いて、 R_{4a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式（I V）に於いて、 $R_{21} \sim R_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式

（V）及び（V I）に於いて、 R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41} \sim R_{46}$ のうちの少なくとも一つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ のうちの少なくとも一つは水素原子ではない。 n は、1～5の整数を表す。

【0020】（2）更に、（D）フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする（1）に記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】（3）更に、（E）有機塩基性化合物を含有することを特徴とする（1）又は（2）に記載のポ

ジ型レジスト組成物。

【0022】(4) 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする(1)～

(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

〔1〕(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)本発明で用いられる酸発生剤は、前記一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物である。一般式(Ia)及び(IIb)に於いて、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよく、また、 R_4 と R_5 とは、互いに結合して環を形成してもよい。 X^- は、前記アニオンのいずれかを表す。前記アニオンに於いて、 $R_6 \sim R_{10}$ は、各々独立に、脂肪族炭化水素基を表す。但し、 R_6 と R_7 とは、互いに結合して環を形成してもよく、また、 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0024】 $R_1 \sim R_5$ の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数1～15の飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基を挙げることができる。

【0025】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、置換アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～12)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～12)、アシル基(好ましくは炭素数1～12)、フェニルチオ基、ニトロ基、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～12)等を挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水

酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0026】 $R_1 \sim R_5$ の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、9-フルオレニル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ としては、フェニル基が特に好ましい。

【0027】上記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シアノ基、アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、置換アルキル基(好ましくは炭素数1～12)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～12)、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1～12)、アシル基(好ましくは炭素数1～12)、フェニルチオ基、ニトロ基、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1～12)等を挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0028】 $R_6 \sim R_{10}$ の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数1～15の飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、脂環式脂肪族炭化水素基を挙げることができる。飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等を挙げることができ、不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等を挙げることができ、脂環式脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基を挙げることができる。 $R_6 \sim R_{10}$ としては、炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基が特に好ましい。

【0029】上記飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基は、更なる置換基を有していてもよく、例えば、カルボキシル基、シア

ノ基、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）、置換アルキル基（好ましくは炭素数1～5）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数1～5）、アシル基（好ましくは炭素数1～5）、ニトロ基、アシルオキシ基（好ましくは炭素数1～5）等を挙げることができる。ここでアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 $R_6 \sim R_{10}$ としての飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基及び脂環式脂肪族炭化水素基が有しているもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基等の電子吸引性基がより好ましく、フッ素原子が特に好ましい。

【0030】 $R_1 \sim R_3$ の内の2個が結合して形成する環としては、例えば、1個の硫黄原子を含む炭素数3～6の環を挙げることができる。 R_4 と R_5 が結合して形成する環としては、例えば、1個の沃素原子を含む炭素原子

数3～6の環を挙げることができる。 R_6 と R_7 が結合して形成する環としては、例えば、1個の窒素原子及び2個の硫黄原子を含む炭素原子数3～6の環を挙げることができる。 $R_8 \sim R_{10}$ の内の2個が結合して形成する環としては、例えば、2個の硫黄原子を含む炭素数3～6の環を挙げることができる。

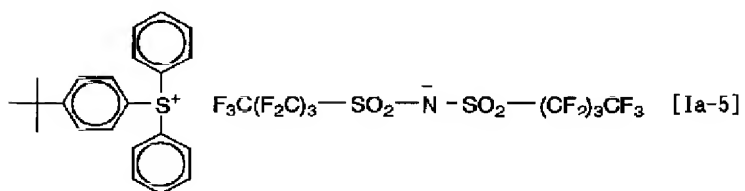
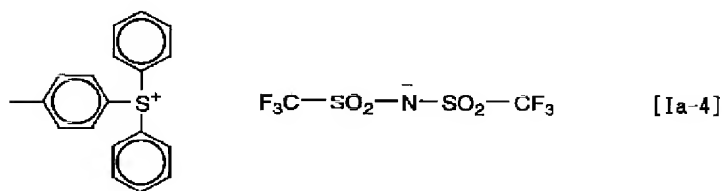
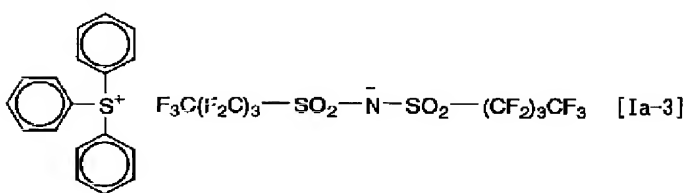
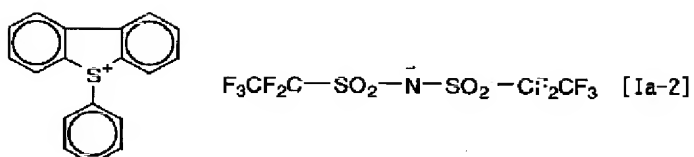
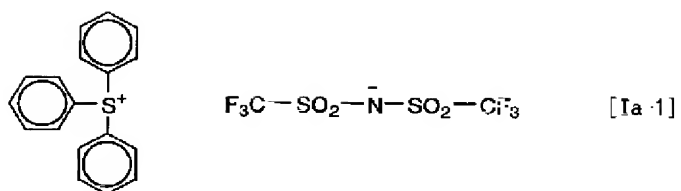
【0031】一般式(Ia)で表される化合物は、硫黄原子を介して2個のカチオンが結合した構造とされていてもよい。

【0032】一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物の添加量は、組成物中の固形分を基準にして、通常0.001～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。添加量が0.001重量%より少ないと本発明の効果が十分でない場合があり、30重量%より多いとプロファイルが劣化し解像性能が低下する傾向にある。一般式(Ia)又は一般式(IIb)で表される化合物は、例えば対応するアニオンを有する塩と対応するカチオンを有する塩（例えば、臭化スルフォニウム塩）との塩交換により合成することができる。

【0033】以下に、一般式(Ia)及び一般式(IIb)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

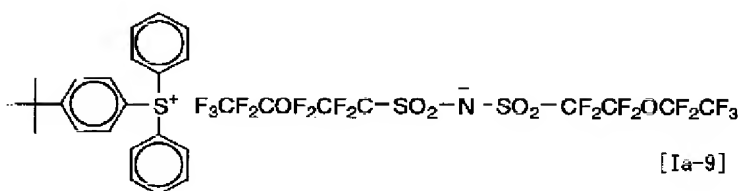
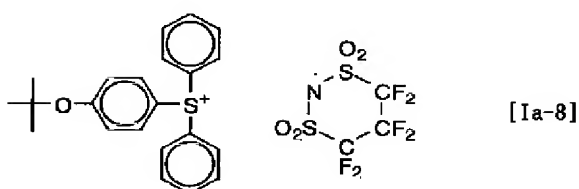
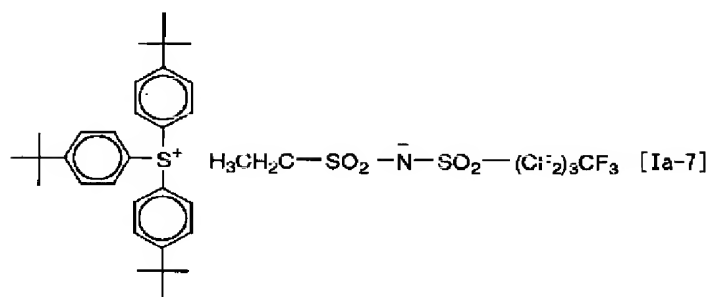
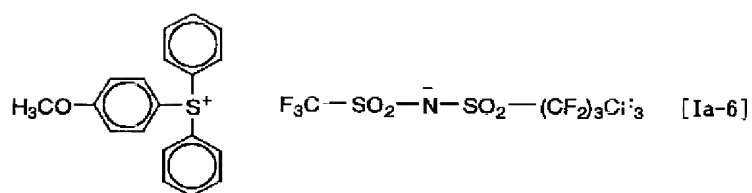
【0034】

【化11】



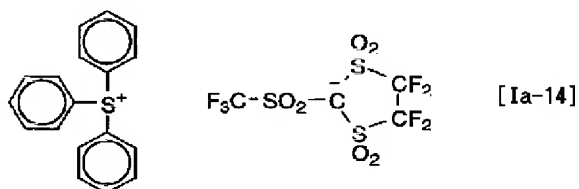
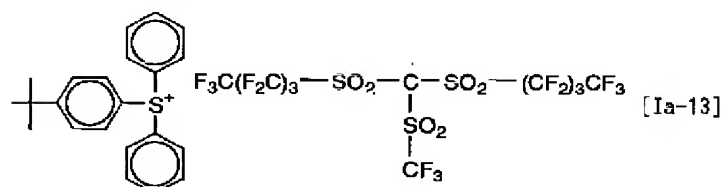
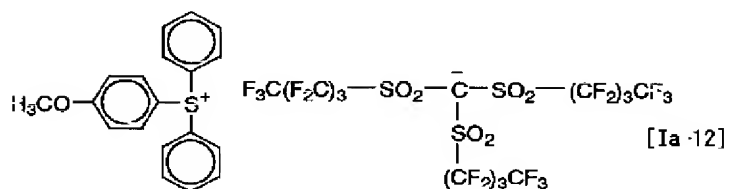
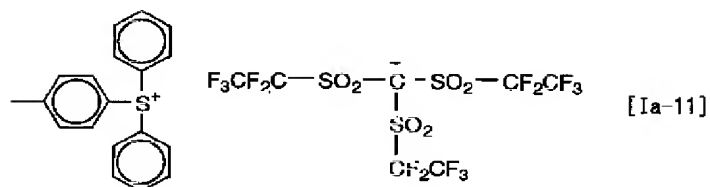
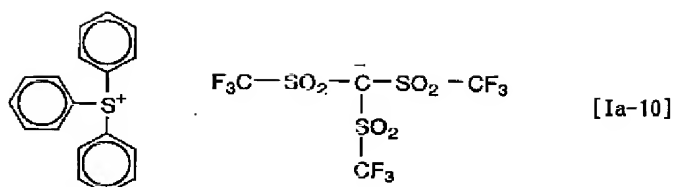
【0035】

【化12】



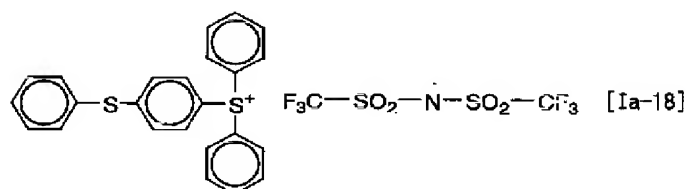
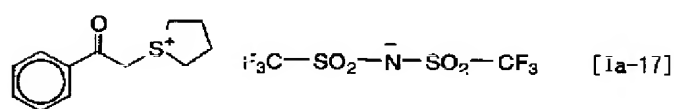
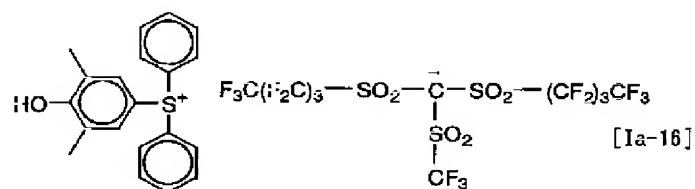
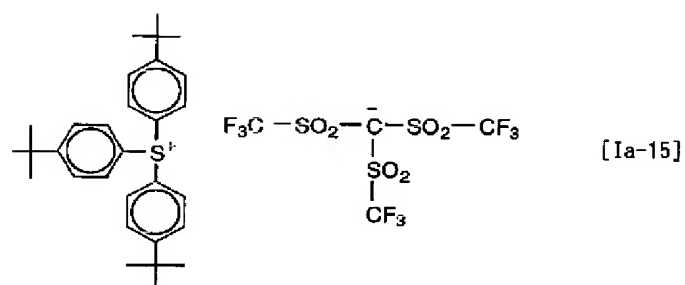
【0036】

【化13】



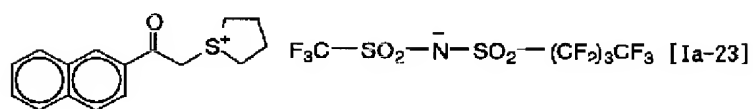
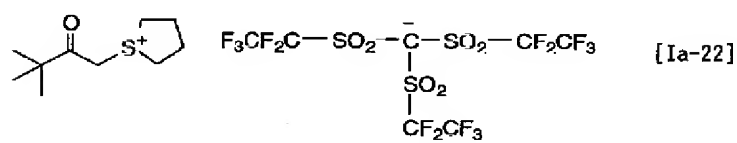
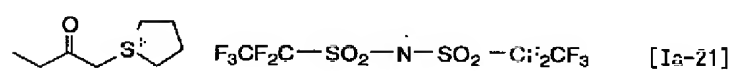
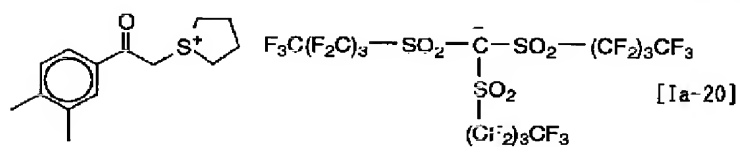
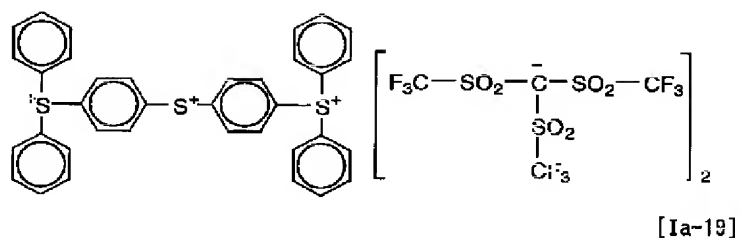
【0037】

【化14】



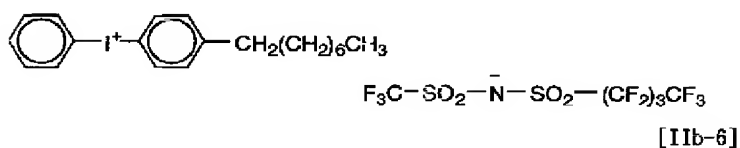
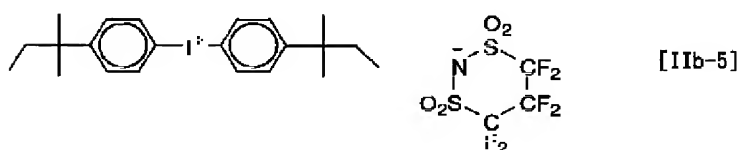
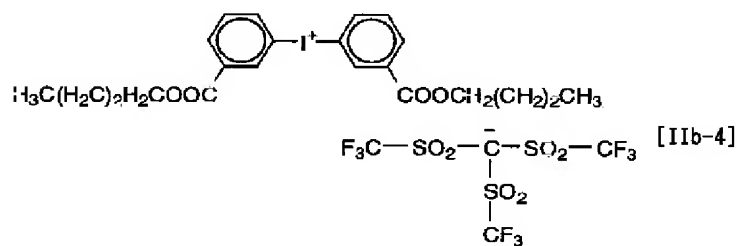
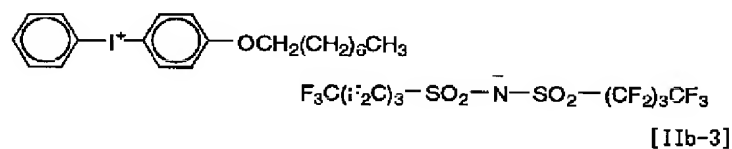
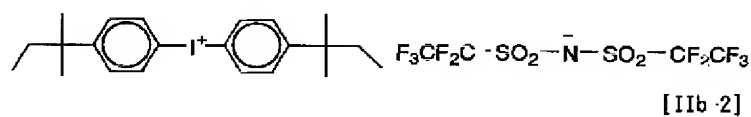
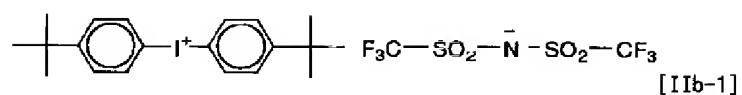
【 0 0 3 8 】

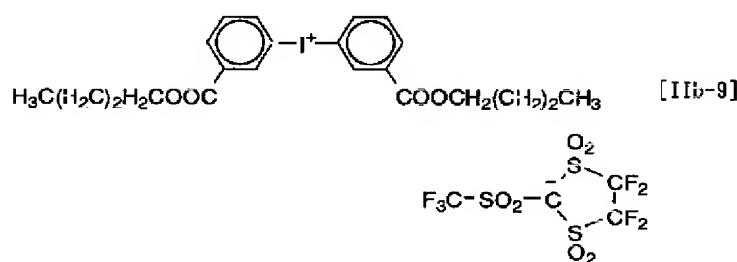
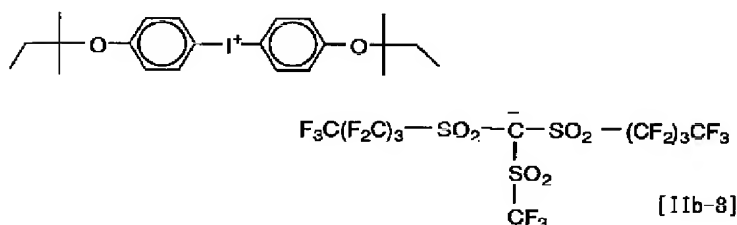
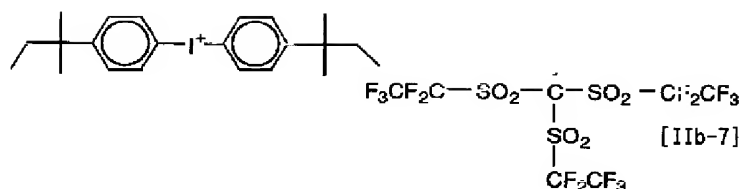
【 化 1 5 】



【0039】

【化16】





【0041】本発明に於いては、一般式（I a）又は一般式（I I b）で表される化合物とともに他の光酸発生剤を併用してもよい。併用してもよい光酸発生剤の添加量は、一般式（I a）又は一般式（I I b）で表される化合物の総量に対し、通常2000重量%以下、好ましくは1500重量%以下、特に好ましくは1000重量%以下である。本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0042】また、その他の本発明で併用してもよい光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化

物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

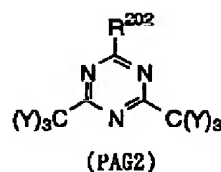
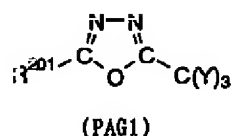
【0043】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0044】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用されるものについて以下に説明する。

（1）トリハロメチル基が置換した下記一般式（PAG 1）で表されるオキサゾール誘導体又は一般式（PAG 2）で表されるS-トリアジン誘導体。

【0045】

【化18】



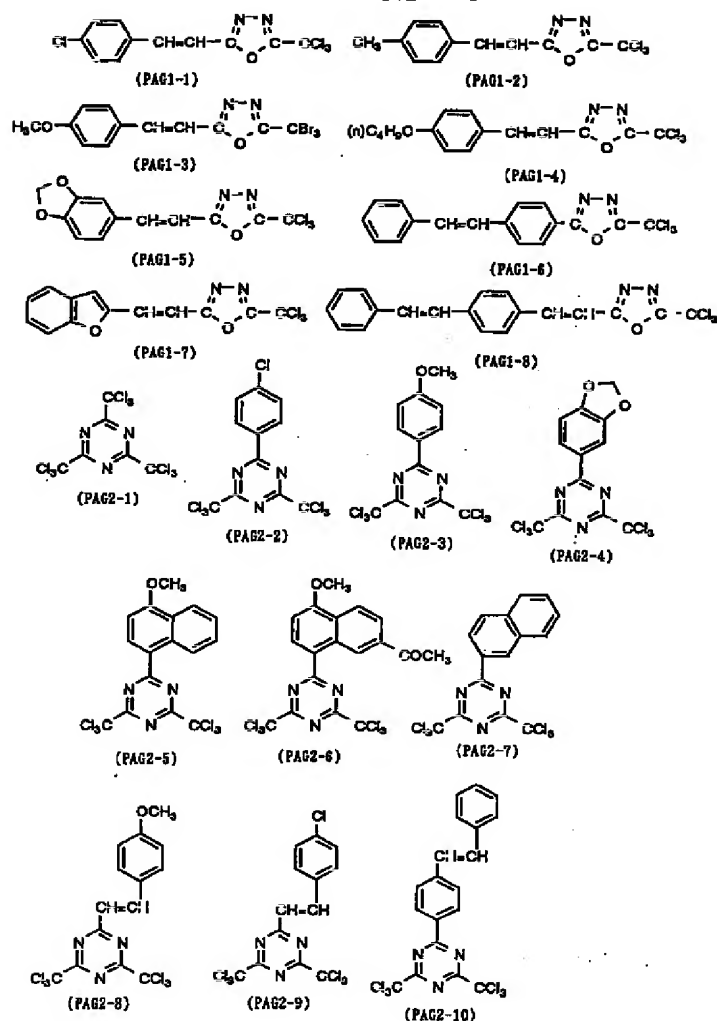
【0046】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換の

アリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に

は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0047】

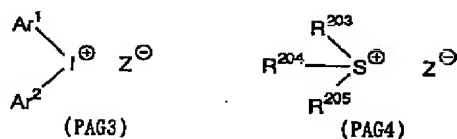
【化19】



【0048】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0049】

【化20】



【0050】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0051】 Z^- は、対アニオンを示し、例えば B

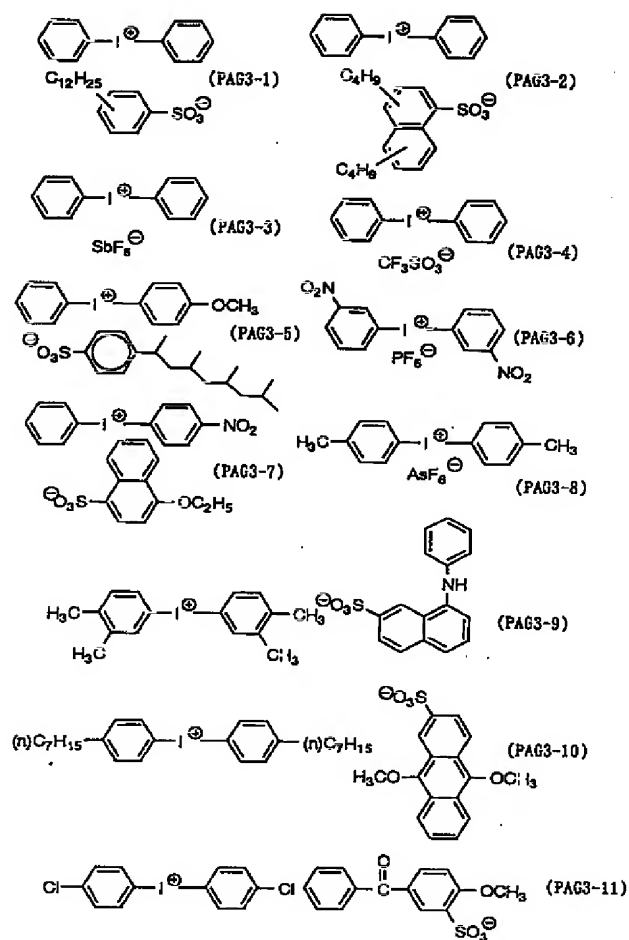
F_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0052】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0053】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

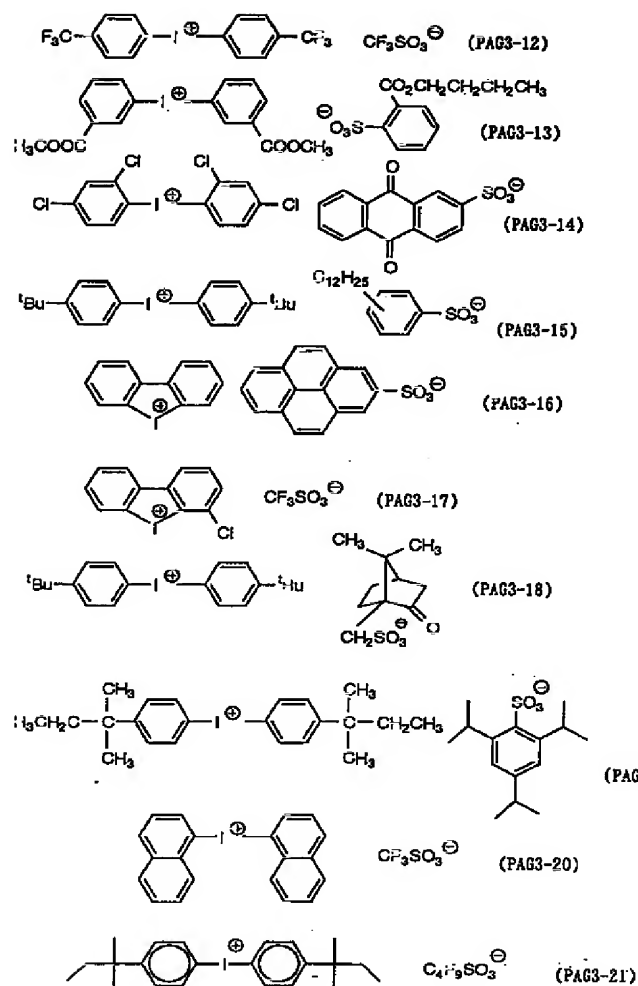
【0054】

【化21】



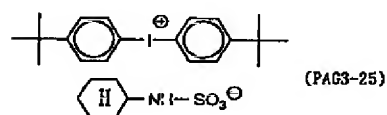
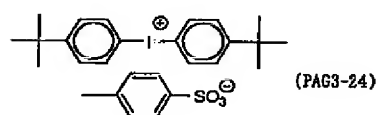
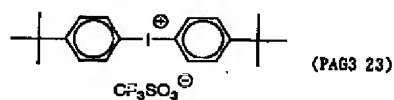
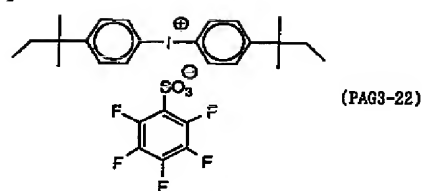
【0055】

【化22】



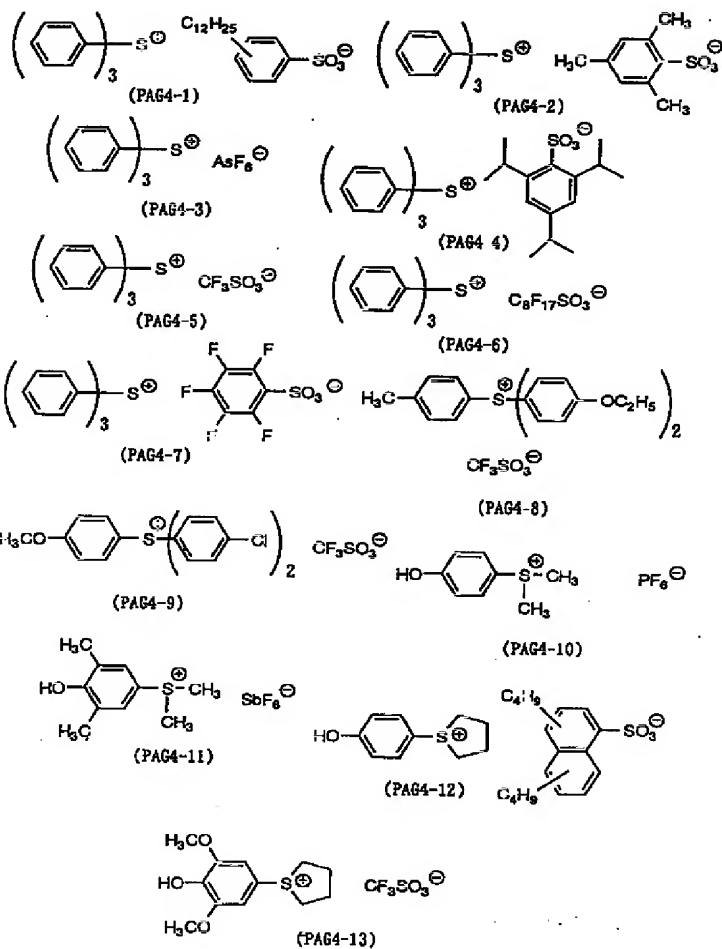
【 0056 】

【 化23 】



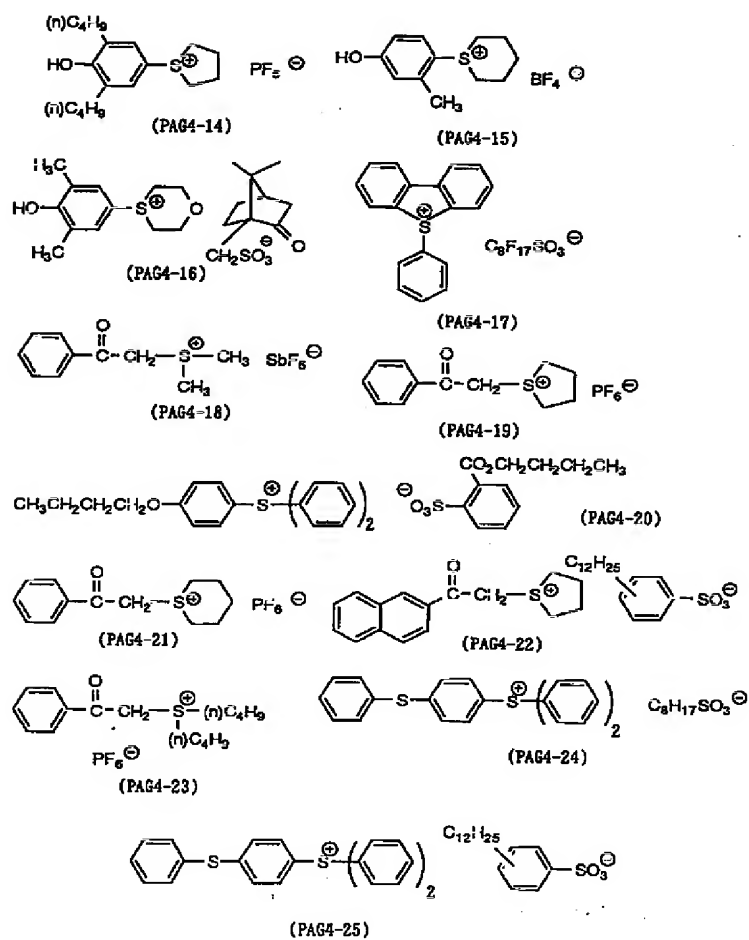
【 0057 】

【 化24 】



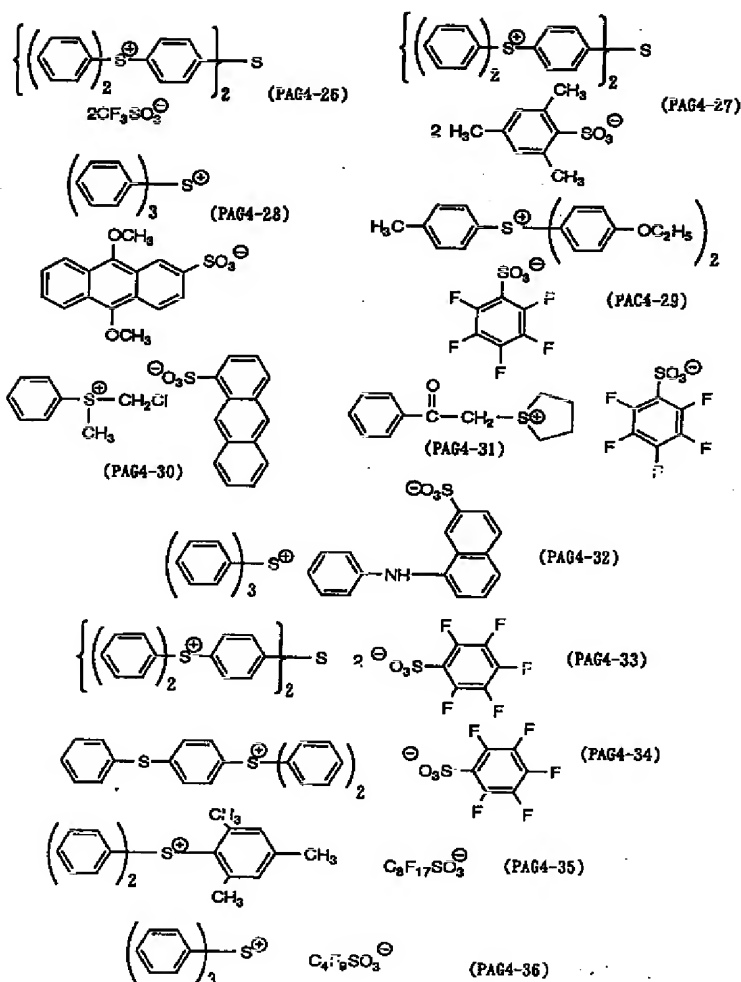
【0058】

【化25】



【0059】

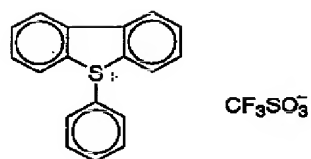
【化26】



【 0060 】

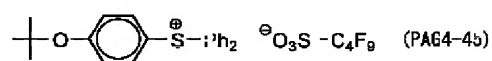
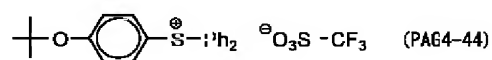
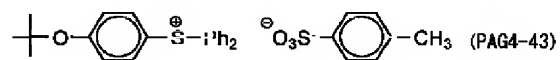
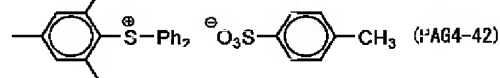
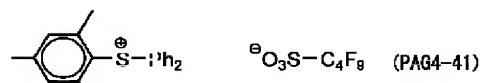
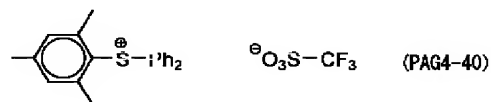
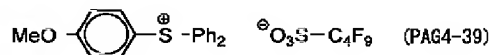
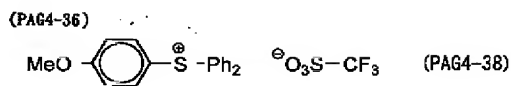
【 化 27 】

PAG4-37



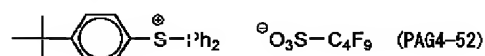
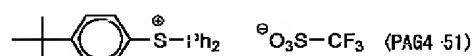
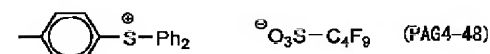
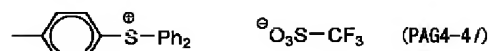
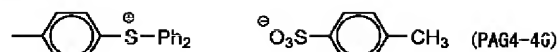
【 0061 】

【 化 28 】



【0062】

【化29】



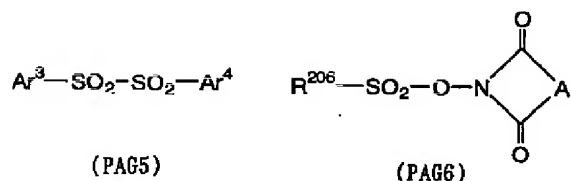
【0063】上記において、Phはフェニル基を表す。
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニ
ウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号

及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方
法により合成することができる。

【0064】(3)下記一般式(PAG5)で表される
ジスホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイ
ミノスルホネート誘導体。

【0065】

【化30】

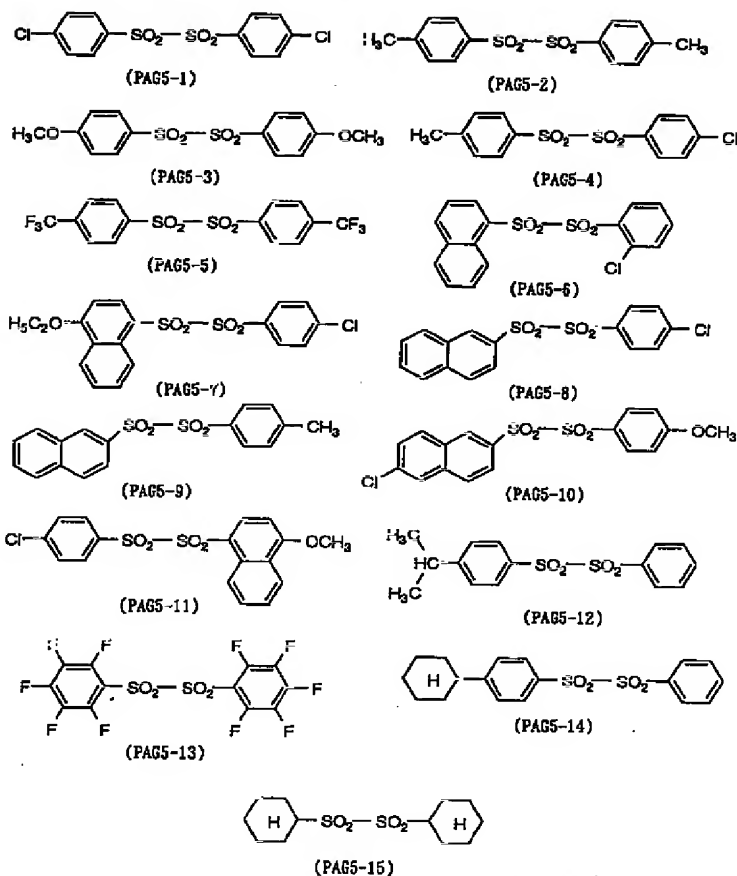


【0066】式中、Ar³、Ar⁴は、各々独立に、置換
もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もし
くは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換
もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリ
ーレン基を示す。

【0067】具体例としては以下に示す化合物が挙げら
れるが、これらに限定されるものではない。

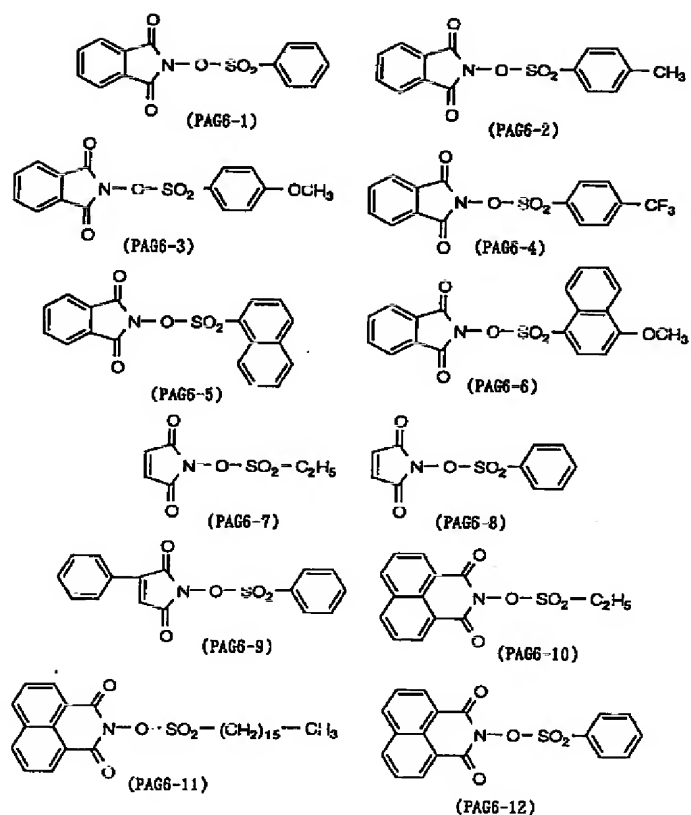
【0068】

【化31】



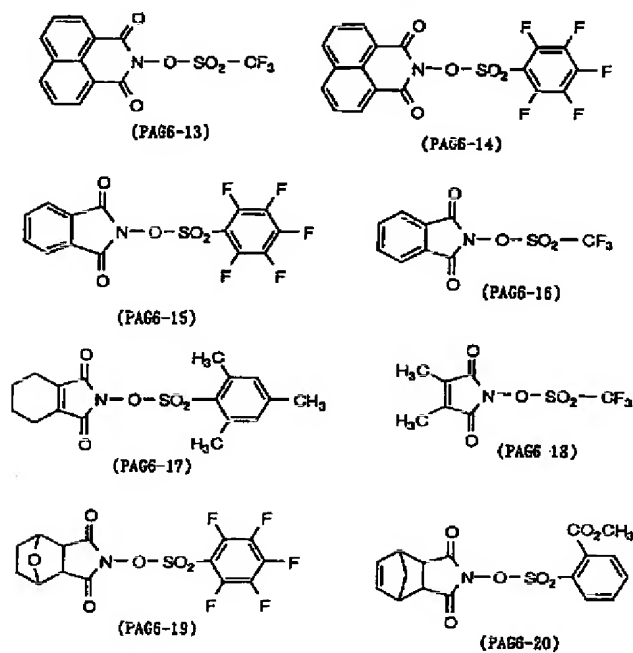
【0069】

【化32】



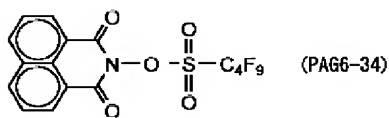
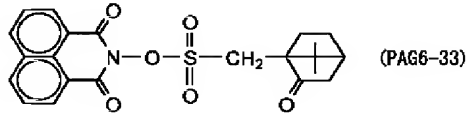
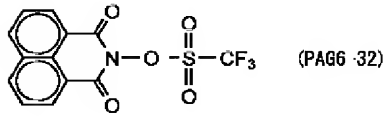
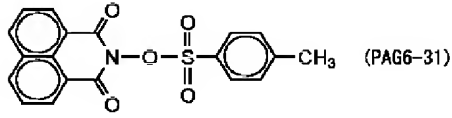
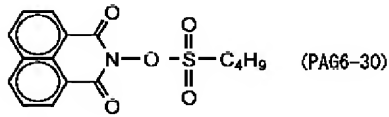
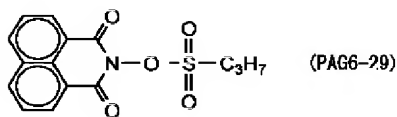
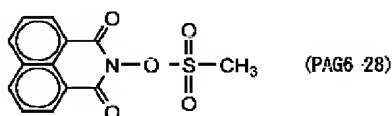
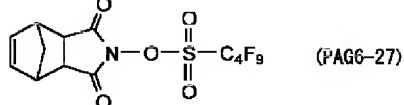
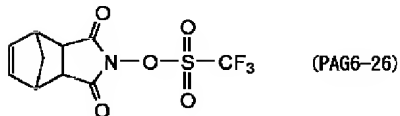
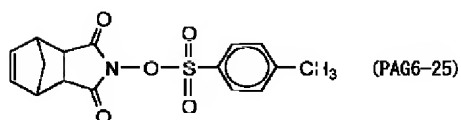
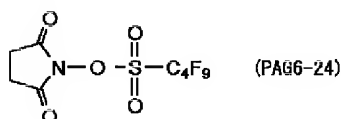
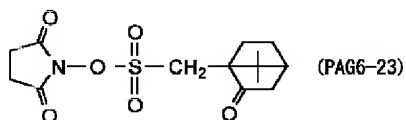
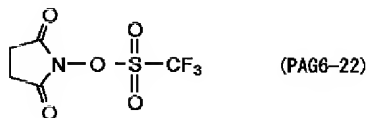
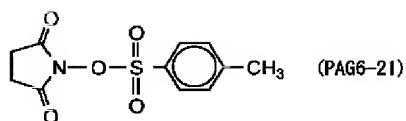
【0070】

【化33】



【0071】

【化34】



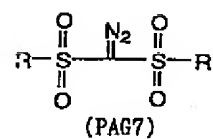
【 0 0 7 2 】

【 化 3 5 】

【 0 0 7 3 】 (4) 下記一般式 (P A G 7) で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

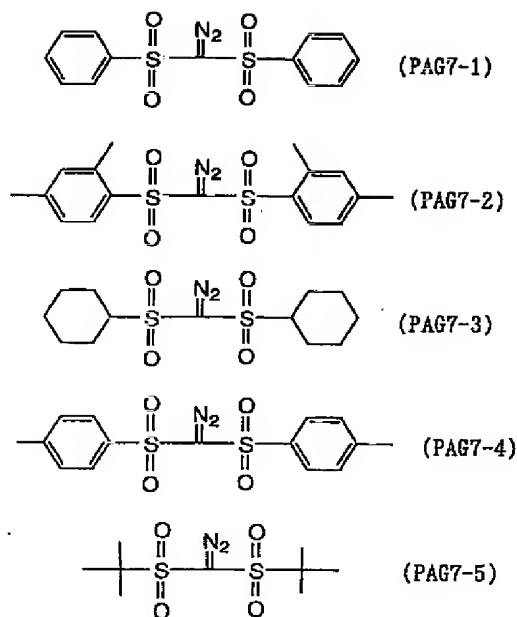
【 0 0 7 4 】

【 化 3 6 】

【 0 0 7 5 】 ここで R は、直鎖、分岐又は環状アルキル
基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具
体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら
に限定されるものではない。

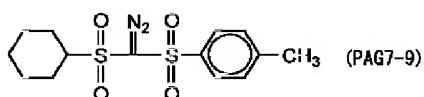
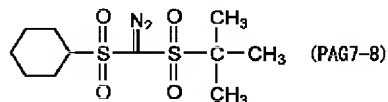
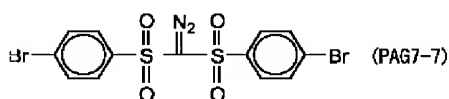
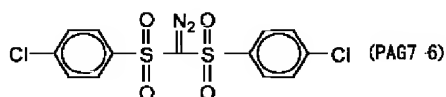
【 0 0 7 6 】

【 化 3 7 】



【0077】

【化38】



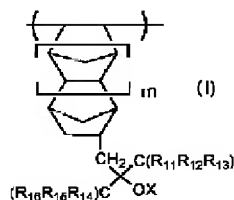
【0078】〔2〕樹脂(B)

本発明で使用される樹脂は、一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する樹脂である。

【0079】まず、一般式(I)の繰り返し単位について説明する。

【0080】

【化39】



【0081】一般式(I)に於いて、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキ

ル基を表す。但し、少なくともひとつは水素原子ではない。 $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基)は、炭素数1～6のものが好ましく、炭素数1～3のものが特に好ましい。例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基が特に好ましい。 m は0又は1である。Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

【0082】Xの酸の作用により分解する基(以下、酸分解性基ともいう)としては、例えば $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 等が挙げられる。 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。 R_{36} と R_{39} とは、互いに結合して環を形成してもよい。 R_{01} 、 R_{02} は、各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

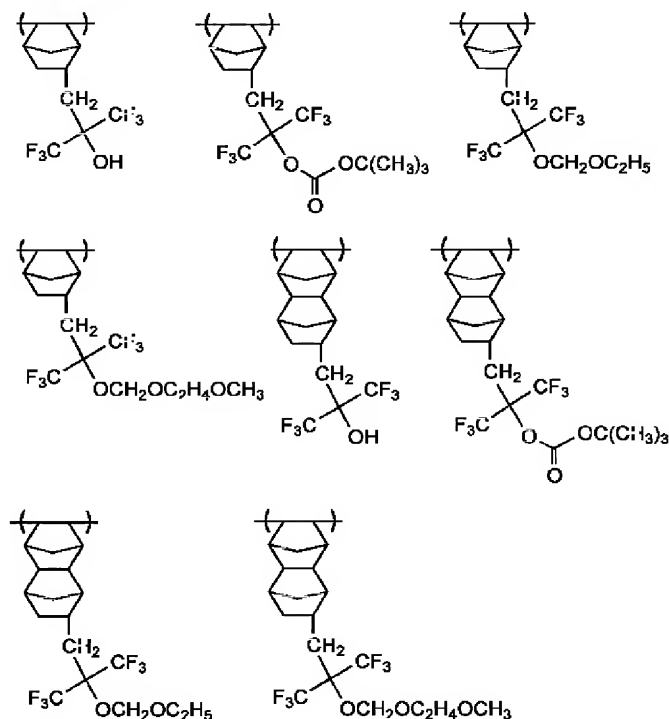
【0083】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビネリル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0084】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキ

ル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0085】酸分解性基の好ましい具体例としては、 t

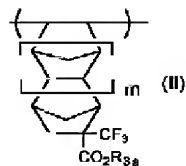
(1) の具体例



【0088】次に、一般式(II)の繰返し単位について説明する。

【0089】

【化4 1】



【0090】一般式(II)に於いて、 R_{3a} は、水素原子又は酸分解性基を表す。 m は、0又は1を表す。

【0091】 R_{3a} の酸分解性基としては、例えば、式(I)のXとしての酸分解性基として挙げた-C

ブチル基、*tert*-アミル基、1-アルキル-1-シクロ
 ヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-
 アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシク
 ロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-
 アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-
 メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール
 基、*tert*-アルキルカルボニル基、*tert*-アルキルカルボニ
 ルメチル基等が好ましく挙げられる。

【0086】以下に、一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0087】

【化40】

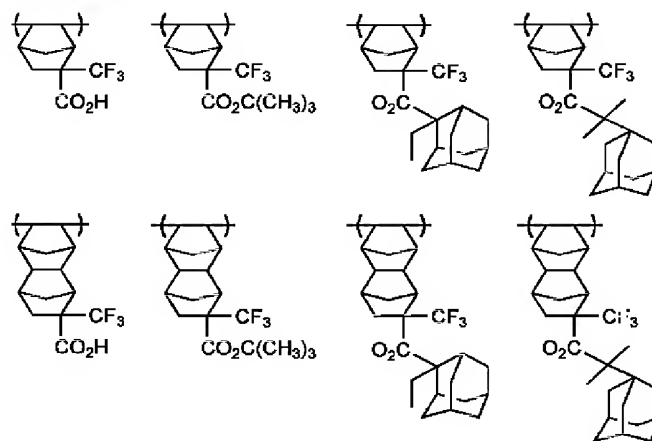
(R₃₆) (R₃₇) (R₃₈)、-C (R₃₆) (R₃₇) (O R₃₉)等を挙げることができる。R_{3a}の酸分解性基の好ましい具体例としては、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、*tert*-アルキルカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0092】以下に、一般式(ⅠⅠ)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0093】

【化42】

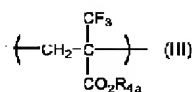
(II)の具体例



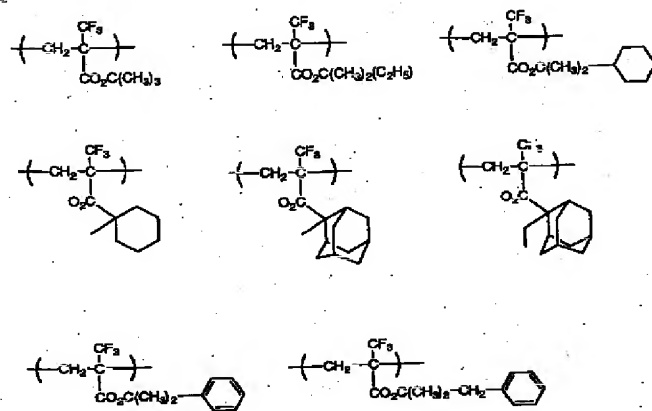
【0094】一般式(III)の繰返し単位について説明する。

【0095】

【化43】



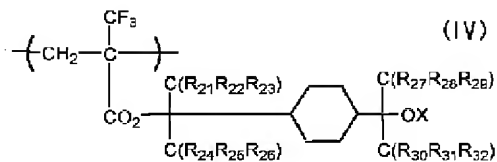
【0096】一般式(III)に於いて、 R_{4a} は、水素



【0099】一般式(IV)の繰返し単位について説明する。

【0100】

【化45】



【0101】一般式(IV)に於いて、Xは、水素原子又は酸分解性基を表す。 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表す

原子又は酸分解性基を表す。 R_{4a} の酸分解性基の具体例、好ましい具体例などは、式(II)の R_{3a} と同様である。

【0097】以下に、一般式(III)で表される繰返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0098】

【化44】

が、少なくとも1つは水素原子ではない。

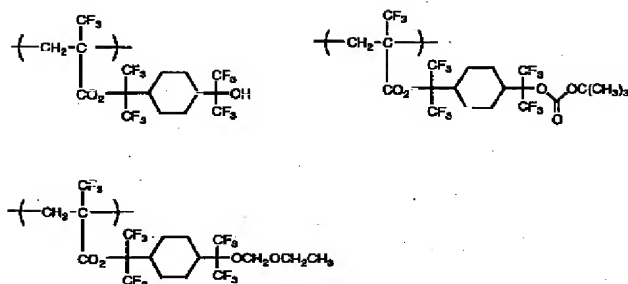
【0102】Xの酸分解性基としては、例えば、一般式(I)のXとしての酸分解性基と同様である。

【0103】 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{32}$ としてのフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式(I)における $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{16}$ としてのフルオロアルキル基と同様である。

【0104】以下に、一般式(IV)で表される繰返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0105】

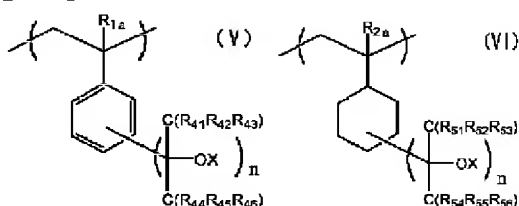
【化46】



【0106】次に、一般式 (V) 及び (VI) で表される繰り返し単位について説明する。

【0107】

【化47】



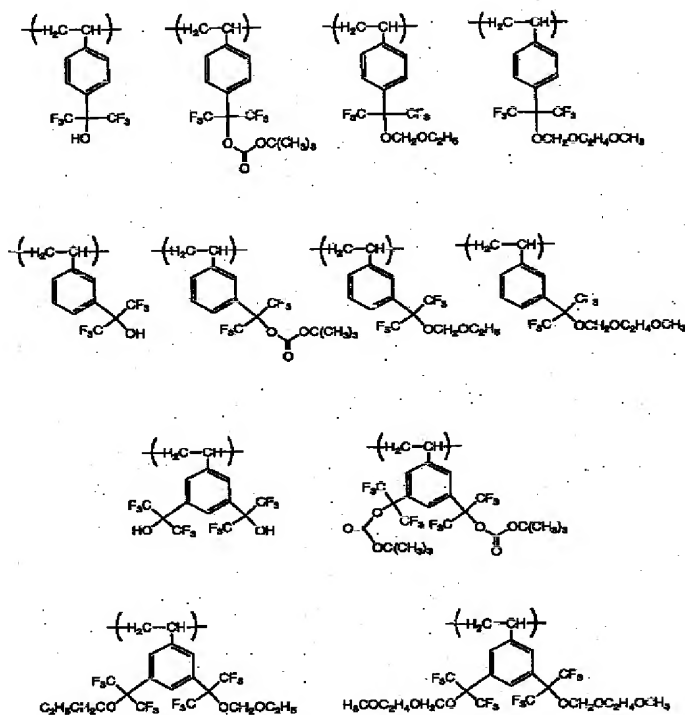
【0108】一般式 (V) 及び (VI) に於いて、 R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。X は、水素原子又は酸分解性基を表す。n は、1～5の整数を表す。n が2～5のとき、n 個の基は同一でも異なる

っていてもよい。 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41} \sim R_{46}$ の少なくとも一つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ の少なくとも一つは水素原子ではない。X の酸分解性基は、例えば、一般式 (I) の X としての酸分解性基と同様である。 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ のフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式 (I) における $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基と同様である。

【0109】以下に、一般式 (V) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0110】

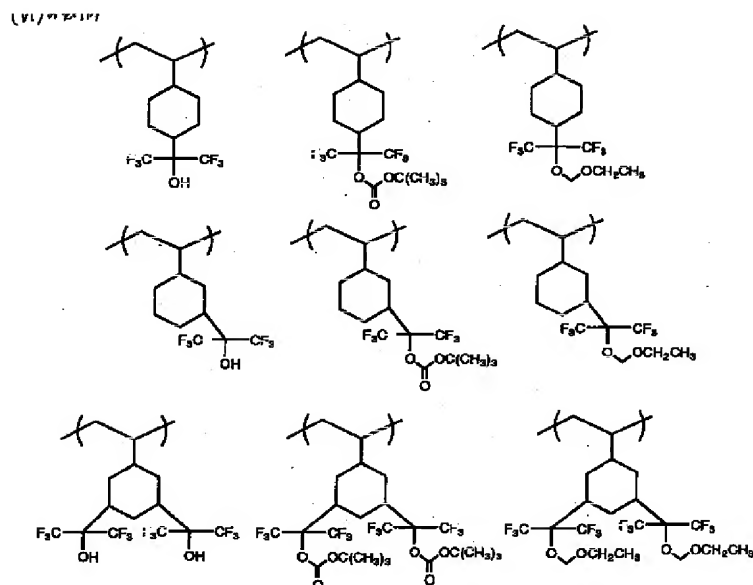
【化48】



【0111】以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0112】

【化49】



【0113】(B)成分の樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

(B)成分の樹脂は、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(酸分解性樹脂)であり酸分解性基を有するが、酸分解性基を一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位中に有していてもよいし、他の繰り返し単位中に有していてもよい。

【0114】併用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0115】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-7-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレートなど)；

【0116】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソ

プロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)；

【0117】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N、N-ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0118】メタクリルアミド類、例えば、メタクリル

アミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、n-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N、N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N、N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0119】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）；

【0120】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0121】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキ

シルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン；

【0122】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0123】上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

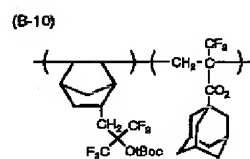
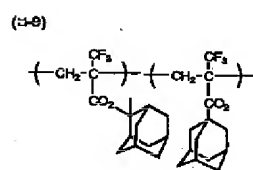
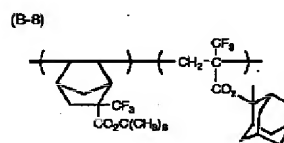
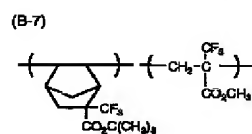
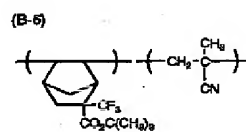
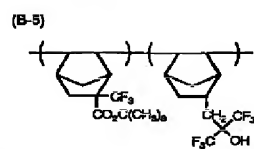
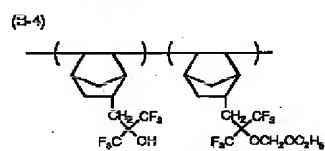
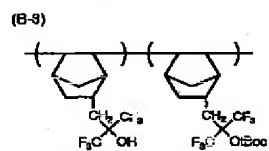
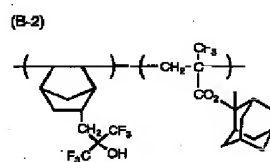
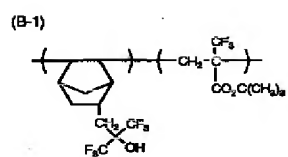
【0124】(B)成分の樹脂に於いて、一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位の含量は、総量として、一般に30～100モル%、好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%である。酸分解性基を有する繰り返し単位の含量は、一般に5～60モル%、好ましくは10～50モル%、更に好ましくは15～35モル%である。

【0125】上記の樹脂は、通常ラジカル重合法により合成することができる。上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂(B)の好ましい分子量は、重量平均で1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターン側の側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0126】以下、(B)成分の樹脂の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

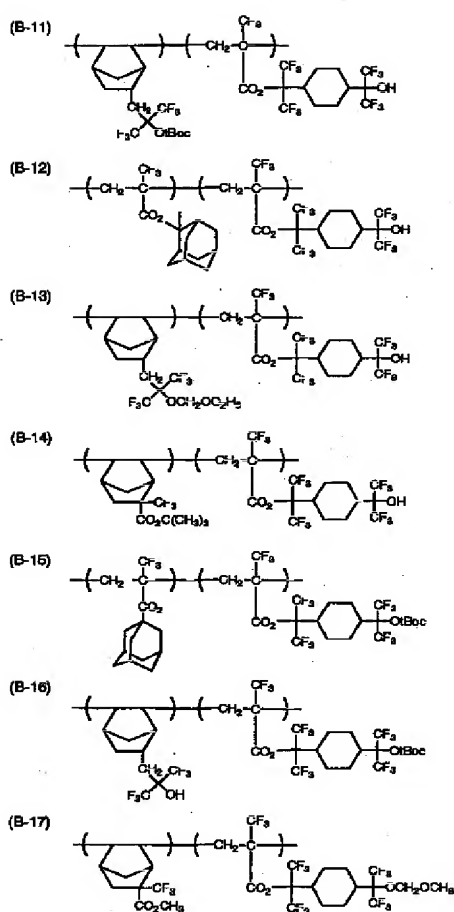
【0127】

【化50】



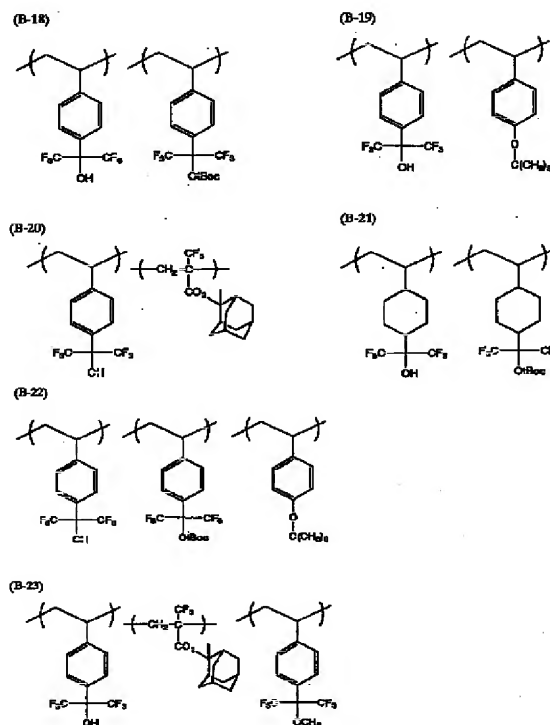
【0128】

【化51】



【0129】

【化52】



【0130】本発明の樹脂(B)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5重量%、好ましくは80~99重量%、更に好ましくは90~98重量%の範囲で使用される。

【0131】〔3〕(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、(D)フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0132】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成

(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーK P-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

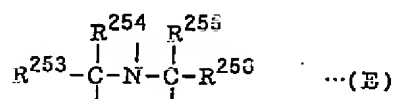
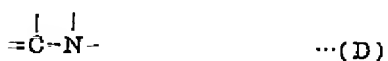
【0133】界面活性剤の配合量は、本発明のレジスト組成物溶液を基準として、通常0.1~10000ppm、好ましくは1~1000ppmである。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0134】[4](E)有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤として有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0135】

【化53】



【0136】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0137】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のビペリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0138】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0139】3-アミノピロリジン、ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定され

るものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0140】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります。また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0141】[5](C) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶剤に溶解させて支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。各成分を溶剤に溶解させる際に、固形分濃度は、一般に3~20重量%、好ましくは4~15重量%、さらに好ましくは5~10重量%とすればよい。

【0142】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0143】本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブチルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができ

る。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0144】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0145】<酸発生剤の合成>

合成例1(酸発生剤[Ia-1]の合成)

ジフェニルスルフォキシド50gをベンゼン800mLに溶解させ、ここに塩化アルミ200gを添加し、これを24時間80℃で攪拌した。反応終了後、反応液を氷2Lにゆっくりとそそぎ込んだ。ここに濃塩酸400mLを加え70℃で10分加熱した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチルで洗浄し、濾過した。濾液に、ヨウ化アンモニウム200gを蒸留水400mLに溶かしたものを加えた。析出した粉体を濾取、水洗、酢酸エチルで洗浄、乾燥し、スルフォニウムヨード62gを得た。得られたスルフォニルヨード48gをメタノール300mLに溶解し、これに酸化銀32gを加えて、4時間攪拌した。反応液をフィルター濾過した後、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミドと反応し、目的物である[Ia-1]32gを回収した。

【0146】合成例2(酸発生剤[IIb-1]の合成)

ト-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム40g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mLを混合し、氷浴にて冷却しながら濃硫酸66.8gを2時間かけて滴下した。反応液をそのまま2時間攪拌した後、室温で1晩攪拌、反応を完結させた。反応終了後、氷浴にて冷却しながら反応液に蒸留水50mLを滴下し、抽出、有機層を水、重曹水、水で洗浄、得られた有機層を濃縮し、ジ(ト-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩を40g得た。得られた硫酸塩とビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミドカリウム塩を塩交換反応することにより、目的物である[IIb-1]を得た。

【0147】<樹脂の合成>

合成例1(樹脂(B-1)の合成)

α -トリフルオロメチルアクリル酸 γ -ブチルエステル20g及び3-(5-ビシクロ[2,2,1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパン-2-オール20gをTHF40gに溶解、窒素気流下にて70℃まで加熱した。そこへ、アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)2.0gを添加した。別途、 α -トリフルオロメチルアクリル酸 γ -ブチルエステル20g、3-(5-ビシクロ[2,2,1]ヘプテン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-

2-プロパン-2-オール20g及びアゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)2.0gをTHF40gに溶解させた溶液を準備し、それを重合が進行している反応溶液に4時間かけて滴下、更に70℃にて6時間反応させた。反応液を室温に戻した後、反応液にヘキサン300mlを添加、析出した樹脂を回収した。得られた樹脂をアセトン50gに溶解した後、再度ヘキサン50

0mlを添加して未反応モノマー及びオリゴマー成分を除去し、樹脂(B-1)を得た。以下、同様にして(B-2)～(B-23)の樹脂を合成した。下記表1に、樹脂(B-1)～(B-23)の繰り返し単位モル比、重量平均分子量、分散度(Mw/Mn)を示す。

【0148】

【表1】

樹脂	繰り返し単位 のモル比	重量平均 分子量	分散度
(B-1)	39/61	15200	1.35
(B-2)	42/58	24000	1.45
(B-3)	60/40	5200	1.38
(B-4)	61/39	16500	1.46
(B-5)	52/48	9500	1.52
(B-6)	59/41	19500	1.98
(B-7)	42/58	6500	1.35
(B-8)	43/57	28400	1.68
(B-9)	40/60	28600	1.34
(B-10)	53/47	12800	1.65
(B-11)	43/57	16800	1.68
(B-12)	41/59	28400	1.38
(B-13)	40/60	19800	1.69
(B-14)	38/62	8700	1.95
(B-15)	41/59	15200	1.46
(B-16)	40/60	19500	1.35
(B-17)	42/58	16900	1.42
(B-18)	48/52	15900	1.85
(B-19)	50/50	15000	1.55
(B-20)	41/59	12500	1.88
(B-21)	50/50	25000	1.68
(B-22)	50/30/20	16000	1.54
(B-23)	30/39/31	14600	1.95

【0149】〔実施例1～23及び比較例1〕下記表2に示す様に配合した固形分濃度6重量%の溶液を、0.1μmのフッ素樹脂フィルターで濾過してポジ型レジス

ト組成物を調製した。

【0150】

【表2】

	(A) 酸発生剤 (mg)	(B) 樹脂 (g)	(D) 界面 活性剤 (10mg)	(E) 有機 塩基性 化合物 (0.005g) (重量比)	(C) 溶剤 (重量比)
実施例 1	Ia-1(40)	B-1(2.0)	W-3	E-5	S-1/S-2=8/2
実施例 2	Ib-1(40)	B-2(2.0)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例 3	Ia-3(45)	B-3(1.9)	W-1	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 4	Ia-16(52)	B-10(2.3)	W-2	E-4	S-1/S-2=7/3
実施例 5	Ia-10(48)	B-16(2.2)	W-1	E-5	S-1/S-2=9/1
実施例 6	Ia-17(49)	B-4(2.2)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例 7	Ia-4(50)	B-17(2.3)	W-2	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 8	Ia-11(55)	B-11(2.1)	W-3	E-4	S-1/S-3=8/2
実施例 9	Ia-18(51)	B-18(2.7)	W-1	E-5	S-1/S-2=7/3
実施例 10	Ia-7(50)	B-5(2.1)	W-1	E-6	S-1/S-2=9/1
実施例 11	Ia-19(52)	B-19(2.8)	W-4	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 12	Ia-5(50)	B-12(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 13	Ia-12(60)	B-20(2.1)	W-5	E-1/E-3=4/6	S-1/S-3=8/2
実施例 14	Ia-20(50)	B-21(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 15	Ia-6(50)	B-6(2.4)	W-1	E-1/E-5=5/5	S-1/S-5=9/1
実施例 16	Ia-9(60)	B-22(3.1)	W-4	E-7	S-1/S-2=6/4
実施例 17	Ia-21(50)	B-13(2.0)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 18	Ia-22(50)	B-23(2.9)	W-5	E-8	S-1/S-2=8/2
実施例 19	Ia-8(50)	B-7(2.5)	W-1	E-3	S-1
実施例 20	Ia-13(40)	B-14(1.9)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 21	Ia-23(50)	B-15(2.1)	W-4	E-1	S-3/S-4=8/2
実施例 22	Ia-14(55)	B-8(2.1)	W-1	E-1/E-4=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 23	Ia-15(50)	B-9(1.8)	W-5	E-1	S-1/S-2=8/2
比較例 1	PAG-A(40)	B-1(2.0)	W-3	E-5	S-1/S-2=8/2

【0151】尚、上記表2中の略号は、以下を意味する。

W-1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W-2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W-3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W-4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

【0152】E-1：1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

E-2：ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート

E-3：トリオクチルアミン

E-4：トリフェニルイミダゾール

E-5：アンチピリン

E-6：2，6-ジイソプロピルアニリン

E-7：トリイソプロパノールアミン

E-8：テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド

【0153】S-1：アロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-2：アロピレングリコールモノメチルエーテル

S-3：乳酸エチル

S-4：エチルエーテルプロピオネート

S-5： γ -ブチロラクトン

【0154】PAG-A：トリフェニルスルホニウムナフレート

【0155】得られたポジ型レジスト組成物について、LER（ラインエッジラフネス）評価及びネガ化（残膜）評価を次の通り行った。結果を表3に示す。

【0156】（1）LER（ラインエッジラフネス）評価

上記のように調製したポジ型レジスト組成物をスピナーを使用して反射防止膜（DUV42-6 Brewer Science, Inc. 製）を塗布したシリコンウエハー上に均一に塗布し、120℃で60秒間加熱乾燥を行い、膜厚0.1 μ mのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、F2レーザーマイクロステッパー（NA=0.60）を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン露光し、露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液（TMAH水溶液）で23℃にて30秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。ラインパターンの長手方向のエッジ5 μ mの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM（日立

製作所社製 S-8840) により 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、 3σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0157】(2) ネガ化評価

ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用いて 23℃ で 20 秒間処理したシリコンウエハー上に各ポジ型レジスト組成物をスピナーにより厚さ 1000 Å に塗布し、真空吸着式ホットプレート上で 120℃ で 60 秒間加熱乾燥した。次に、簡易型 F2 エキシマレーザー露光機 (リソテックジャパン社製 VUVES-4500) を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した後、110℃ で 90 秒間ウエハーを加熱し、0.262 規定 TMAH 水溶液でパドル現像後、純水で 30 秒間水洗しスピン乾燥した。現像処理後に膜厚を測定し、50~100 mJ の高露光量領域に於いて、レジスト膜が完全に溶解しているものを○、残膜が見られるものをネガ化の懸念があるものとして×とした。

【0158】

【表3】

	ラインエッジラフネス (nm)	ネガ化評価
実施例 1	8.2	○
実施例 2	7.9	○
実施例 3	7.8	○
実施例 4	7.5	○
実施例 5	8.3	○
実施例 6	8.2	○
実施例 7	7.9	○
実施例 8	8.1	○
実施例 9	7.9	○
実施例 10	8.2	○
実施例 11	7.8	○
実施例 12	9.1	○
実施例 13	8.8	○
実施例 14	8.7	○
実施例 15	7.9	○
実施例 16	8.0	○
実施例 17	8.9	○
実施例 18	7.9	○
実施例 19	8.1	○
実施例 20	8.2	○
実施例 21	8.1	○
実施例 22	7.6	○
実施例 23	7.7	○
比較例 1	13.9	×

【0159】表3の結果より、本発明のポジ型レジスト組成物は、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いことが判る。

【0160】

【発明の効果】本発明により、ラインエッジラフネスが発生し難く、レジスト膜に露光して現像処理をした後に露光領域に残膜が発生し難いポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月18日(2002.4.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 F 32/04		C 08 F 32/04	
G 03 F 7/004	5 0 3	G 03 F 7/004	5 0 3 A
H 01 L 21/027		H 01 L 21/30	5 0 2 R

(72)発明者 佐々木 知也
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA04 AB16 AC04
AC08 AD03 BE07 BE10 BG00
CB08 CB14 CB16 CB41 CB45
CC04 CC20 FA17
4J100 AA20 AB07 AL08 AR09 AR11
BA02 BA03 BA04 BA05 BA06
BA15 BA16 BB18 BC04 BC09
CA01 JA38